

A T047360 számú OTKA pályázat zárójelentése

A pályázat keretében nagydiszperzitású, különleges tulajdonságú kerámiaporok és fullerének előállítását tanulmányoztuk magas hőmérsékletű termikus plazmában. A modelleket tudományos és gyakorlati szempontok egyidejű mérlegelésével választottuk ki.

Kutatásaink alapvető célja az volt, hogy a választott modellrendszereknél összefüggéseket állapítsunk meg a magas hőmérsékletű kémiai folyamatok mechanizmusa és kinetikája és a képződő termékek kémiai összetétele, fázisviszonyai, mikroszerkezete, valamint tulajdonságai között.

Kísérleteinket az MTA KK AKI-ban működő rádiófrekvenciás termikus plazmareaktorban végeztük. Eredményeinket az alábbiakban foglaljuk össze.

1. A szén-tetraklorid bomlásának tanulmányozása RF termikus plazmában, oxidáló körülmények között

Kutatásainkkal egyrészt azt kívántuk felderíteni, hogy a szén-tetraklorid, mint környezetre veszélyes szerves anyag termikus plazmában milyen körülmények között, milyen sebességgel és hatékonysággal bomtható le kevésbé veszélyes vegyületekké, másrészt hogy a termikus átalakulás során képződik-e olyan nagydiszperzitású korom, amely adott esetben további értékes termékek, például fullerének alapanyaga lehet.

A szén-tetraklorid bomlását oxigén-argon atmoszférában vizsgáltuk. A reaktorból kilépő gázelegyet lehűtés után GC-MS módszerrel elemeztük. A CCl_4 bomlásának időbeli lefutását 7000K és 600K közötti hőmérsékleteken modelleztük.¹ Huszonhat vegyületet és 134 irreverzibilis reakciólépést tartalmazó részletes reakciósémát állítottunk fel. A reaktorban kialakuló áramlási és hőmérséklet profilok szimulációján alapuló kinetikai számításokkal mind a 26 komponensre tömeghányad - idő összefüggéseket határoztunk meg. Megállapítottuk, hogy adott körülmények között a CCl_4 néhány milliszekundum alatt teljesen lebomlik, ugyanakkor a bomlási termékekből a reaktor alacsonyabb hőmérsékletű részein részben újraképződik. A modellszámításokban 97,9%-os CCl_4 konverziót kaptunk, ami jó egyezést mutat a kísérletileg meghatározott, 92,5%-os konverzióértékkel.

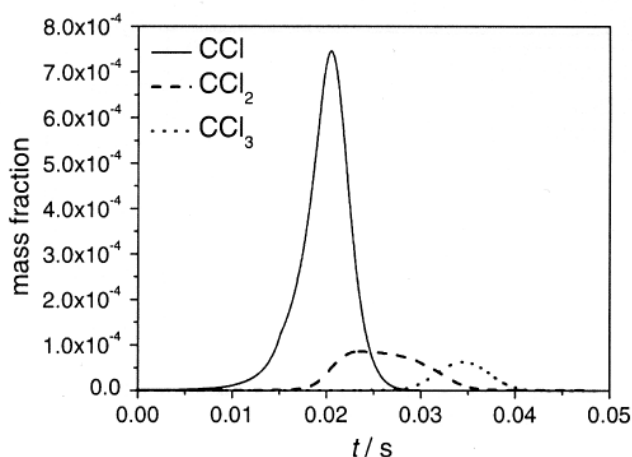
Korábban azt találtuk, hogy a CCl_4 inert atmoszférában végzett plazmabontásakor a gázfázisú reakciótermékeken túlmenően 10-30% szilárd korom is képződik.² Oxigén jelenlétében

¹ Kovács T et al.: Plasma Chem. Plasma Process. (2006) 26:293

² Föglein K et al.: Proc. ISPC18 (2007) Paper ID250

a korom mennyisége néhány százalékra csökken. A képződő korom monodiszperz, jellegű, átlagos szemcsemérete 45 nm.

A kinetikai modellezés során meghatároztuk a C-, Cl- és O-fluxusokat is. Példaképpen az 1. ábrán a CCl_4 -ből közvetlen képződő bomlástermékek koncentráció - idő görbéit mutatjuk be.



1. ábra A CCl_4 elsődleges bomlástermékeinek koncentrációprofiljai

Az atom-fluxusok elemzéséből kitűnt, hogy a folyamat során a képződő komponensek átalakulási sebessége változik az idő függvényében, a köztük fellépő kölcsönhatások miatt. A redundáns komponenseket a Jakobi-mátrix elemzésével azonosítottuk, és megállapítottuk, hogy a CCl_4 , Cl_2 , CO és CO_2 , mint főkomponensek koncentrációváltozásai egyértelműen leírhatók a 26 komponens figyelembevételével. Ezt követően - PCAF módszerrel - a reakciósémát 55 irreverzibilis lépésre egyszerűsítettük. Kitűnt, hogy a teljes és a csökkentett reakciómechanizmussal számolt koncentrációprofilok 0,1%-nál kisebb mértékben térnek el egymástól.

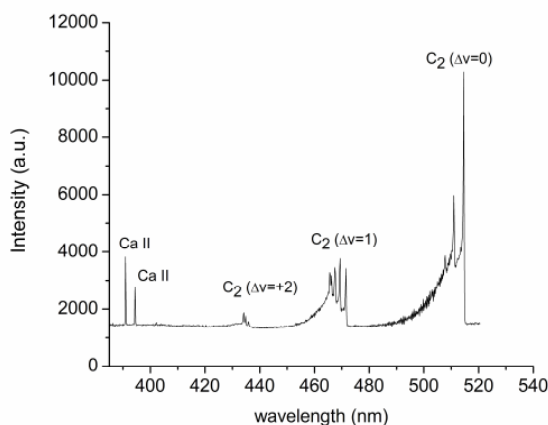
2. Fullérének képződésének vizsgálata RF termikus plazmában

Fulléréneket „hagyományos” módon főként ívplazmás eljárással, különleges minőségű grafit-elektrodok porlasztásával állítanak elő. A szakirodalomban korábban csupán néhány utalás volt arra, hogy e vegyületek RF termikus plazmában, grafitporokból is előállíthatók.

A pályázat keretében azt vizsgáltuk, hogy RF termikus plazmában kereskedelmi minőségű grafitporokból milyen részfolyamatokban, milyen minőségben és mekkora kihozattal állíthatók elő fullérének. Elsőként azt kívántuk felderíteni, hogy a fullérén-képződés szempontjából alapvetően fontos C_2 gyökök milyen sebességgel és mely koncentrációban alakulnak ki az adott kísérleti körülmények között. E célból optikai emissziós spektrumokat vettünk fel a

plazmaláng középső és alsó részén. Az adott térrészben játszódnak le azok a részfolyamatok, amelyek a fullerén-képződés kezdeti szakaszában C_2 gyökök kialakulásához vezetnek.

Azt tapasztaltuk, hogy az emissziós spektrumokban a C_2 Swan-sávjai dominálnak (2. ábra). A C_2 gyökök forgási hőmérsékletét a mért és szimulált spektrumok illesztéséből, míg rezgési hőmérsékletét az NMT programcsomaggal határoztuk meg. A C_2 gyökök forgási hőmérséklete, amely a plazmaláng hőmérsékletével azonos, a grafit minőségétől függően 3500-5800K között, míg rezgési hőmérséklete, mely a grafit szemcsék szublimációs hőmérsékletét jellemzi, 3300-4300K között változott. Részletesen vizsgáltuk, hogy a forgási és rezgési hőmérsékletek a plazmareaktor működési körülményeinek függvényében miként alakulnak.³ Megállapítottuk, hogy a C_2 gyökök koncentrációja, és ezzel összefüggésben a fullerén kihozatal a plazmareaktorba kicsatolt teljesítményen, a reaktor áramlási viszonyain és a grafitok adagolási sebességén túlmenően függ a grafitok hővezető képességétől is.



2. ábra Az RF szénplazma emissziós spektruma

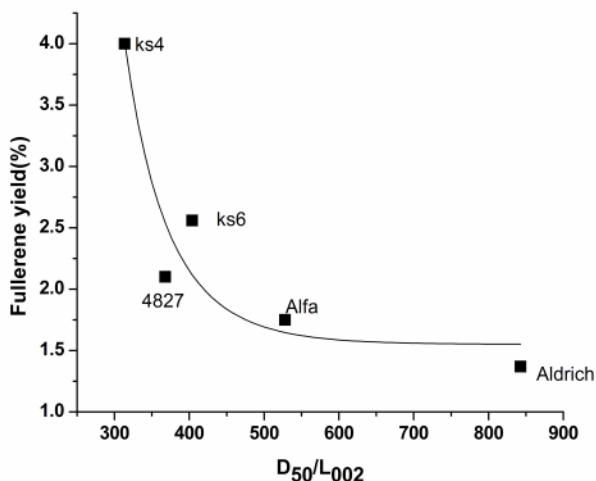
Ez utóbbi állítást a későbbiekben egyértelműen bizonyítottuk. Igazoltuk ugyanis, hogy a fullerén kihozatal jelentősen változik a grafitok rendezettségére, azaz hővezető-képességére jellemző D_{50}/L_{002} arány függvényében (ahol D_{50} a grafitok jellemző szemcsemérete, L_{002} pedig a koherensen szóró grafit-domének mérete): minél rendezettebb a kiinduló grafit szerkezete (azaz minél nagyobb a D_{50}/L_{002} értékre) annál jobb a fullerén kihozatal (3. ábra).³

Egy későbbi közleményünkben összehasonlítottuk a fullerén-képződés mechanizmusát és kinetikáját ívplazmában, illetve RF termikus plazmában.⁴ Mindkét esetben igazoltuk az egyik társszerzőnk által korábban kifejlesztett - Smoluchowski egyenleten alapuló - kinetikai modell helytállóságát. Bizonyítottuk, hogy plazmakörülmények között a fullerén kihozatal a reaktor-

³ Todorovic-Markovic B et al.: J. Phys. D. Appl. Phys (2006) 39:320

⁴ Markovic Z et al.: J. Nanosci. Nanotechnol. (2007) 7:1357

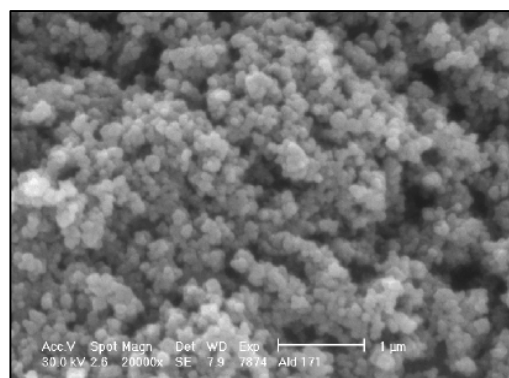
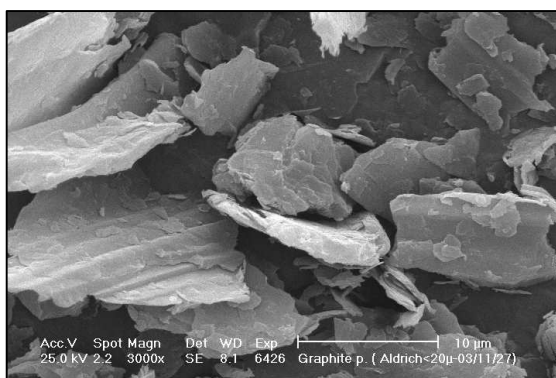
ban kialakuló szénkoncentrációtól, a plazmaláng áramlási viszonyaitól és a C_2 gyökök forgási hőmérsékletétől (azaz a gázhőmérséklettől) függ elsősorban. RF termikus plazmában a gáz-elegy széntartalmát a grafit elpárolgási sebessége, a plazmaláng és a grafitrészecskék közötti hőátadás intenzitása és az áramlási viszonyok (azaz a grafitrészecskék átlagos tartózkodási ideje a magas hőmérsékletű zónában) határozzák meg.



3. ábra A fullerén kihozatal alakulása a D_{50}/L_{002} arány függvényében.

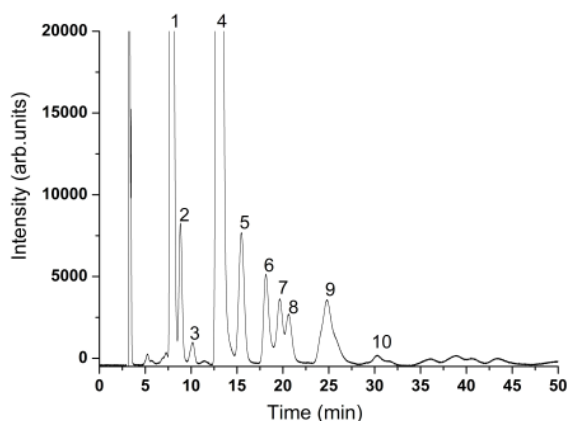
Kísérleti eredményeink és ezekre alapozott számításaink szerint a fullerén-képződés szempontjából aktív zóna hossza az általuk használt, grafitelektródos ívplazmában mintegy 2 cm, míg RF plazmában 38 cm volt. Emiatt RF plazmában kb. két nagyságrenddel hosszabb ideig (10-15 ms-ig) tartózkodnak a széntartalmú komponensek a magas hőmérsékletű reakció-térben, mint ívplazmában.

A reakció főterméke mindkét esetben nagyszperzitású fullerén korom (4. ábra), amelynek felületéről a fullerént toluóllal le lehet oldani. Jelenleg RF plazmában 10-12% fullerént tartalmazó kormot tudunk előállítani kereskedelmi grafitporból, 4-8% fullerén kihozatal mellett.



4. ábra A Timcal KS4 grafit és belőle RF plazmában képződő fullerén korom SEM képe

Az RF plazmában történő fullerén előállítás további előnye, hogy – HPLC méréseink szerint – a kapott termékelegy (5. ábra) nagyobb arányban tartalmaz nagyobb szénatom-számú (C_{70} , C_{76} , C_{78} és C_{84}) fulleréneket, mint az ívplazmában kapott fullerén elegyek. Ez utóbbiakban 80-85%-ban C_{60} a főtermék.



5. ábra A KS 4 grafitból RF plazmában előállított fullerén elegy HPLC módszerrel meghatározott összetétele. Az egyes csúcsok jelölése: 1: C_{60} , 2: $C_{60}O$, 3: $C_{60}O_x$, 4: C_{70} , 5: $C_{70}O$, 6: C_{76} , 7: C_{78} , 8: C_{80} vagy C_{82} , 9: C_{84} , 10: C_{86}

3. Kerámia nanoporok szintézisével kapcsolatos kutatások

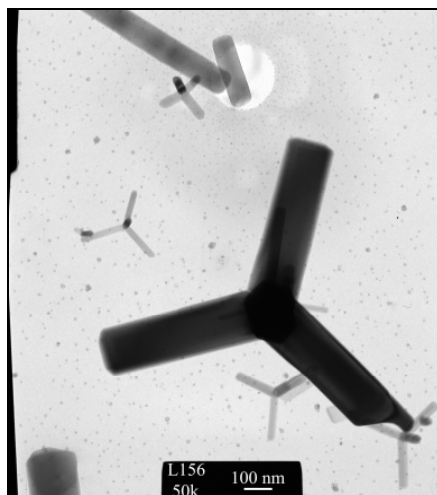
A kerámia nanoporok plazmatermikus szintézisére irányuló kutatásaink kapcsán az alábbiakban a ZnO , a SiO_2 , a spinel ferritek és a LaB_6 , mint modellrendszerek tanulmányozásakor kapott eredményeinkről számolunk be.

ZnO nanorészecskék előállítása és vizsgálata

A különböző morfológiájú ZnO porokat széles körben használják varisztorok, gázérzékelők, katalizátorok, pigmentek, elektronikai és optikai eszközök előállítására. Ezen túlmenően, a ZnO nanorészecskék kvantumbefogási sajátságokat is mutatnak. Mindezekből következően világszerte széleskörű kutatások folynak különleges morfológiájú cink-oxidok előállítására. A pályázat keretében ZnO nanorészecskék előállítását tanulmányoztuk $Zn(NO_3)_2$ vizes, illetve etanolos oldatából kiindulva.

Bizonyítottuk, hogy az alkalmazott reakciókörülmények között a plazmalángban az $Zn(NO_3)_2$ teljes mértékben elbomlik és a gázfázisú bomlástermékekből, homogén magképződés eredményeként, változatos morfológiájú, ZnO szemcsék, így gömbök, nanorudak, sőt sokkal bonyolultabb szerkezetek is kialakíthatók (6. ábra).⁵

⁵ Károly Z et al.: Proc. ISPC17 (2005) Paper ID738



6. ábra RF plazmában képződött ZnO szerkezetek SEM képe

Úgy találtuk, hogy a képződött ZnO szemcsék alakja és mérete függ az oldószer minőségétől és a plazmareaktorban kialakuló áramlási viszonyoktól. Vizes oldatból nagyobb ZnO szemcsék képződnek, mint etanolos cink-nitrát oldatból. A megfigyelés azzal magyarázható, hogy az etanol az oxigén-tartalmú plazmában elég és az égésből származó hő növeli a plazmaláng hőmérsékletét. Az ennek hatására változó áramlási és hőmérsékletviszonyok eredményeként intenzívebbé válik a hőbomlás, és változnak a kondenzáció és a magképződés körülményei is.

SiO₂ nanorészecskék előállítása és vizsgálata

A főként pirolízises eljárásokkal gyártott SiO₂ nanorészecskéket, egyebek között, a műanyag- és gumiparban töltőanyagként, valamint katalizátorhordozóként is alkalmazzák. Az utóbbi időben került a tudományos érdeklődés előterébe a SiO₂ nanorészecskék orvos-biológiai alkalmazása, nevezetesen célzott és szabályozott hatóanyag-leadású készítmények hordozóanyagként való felhasználásuk. Ez esetben az anyaggal szembeni igények közé tartozik a megfelelő szemcseméret (célszerűen a nanoméret), a szűk méreteloszlás, a nem-toxikus jelleg, a különleges hatóanyag megkötési és leadási tulajdonságok, valamint a viszonylag hosszú élettartam az emberi szervezetben uralkodó körülmények között.

Jelen pályázat keretében SiO₂ nanoszemcsék, mint potenciális hatóanyag-hordozók szintézisét tanulmányoztuk plazmakörülmények között, tetraetoxi-szilánból (TES) kiindulva. SEM méréseink szerint minden esetben 12-42 nm jellemző méretű SiO₂ képződik. A primer szemcsék gömb alakúak, felületük sima, sem belső, sem felületi pórusokat nem tartalmaznak.⁶

⁶ Szépvölgyi J et al.: J. Eur. Ceram. Soc. (2008) 28:895

XRD mérésekkel bizonyítottuk, hogy a reakciótermék döntően amorf SiO_2 . XPS vizsgálataink szerint a reakcióban kevés fém szilícium is képződik, ami a SiO_2 részecskék felületén koncentrálódik.

A reakciókörülményektől függően a plazmatermikus SiO_2 por fajlagos felülete 60-220 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ között változik. A fajlagos felületet elsősorban a TES oldat bevitelére használt vivőgáz áramlási sebessége, azaz a porlasztás minősége határozza meg. E hatás, valamint az egyéb műveleti paraméterek együttes figyelembevételére egy összevont változót (Z) definiáltunk. A részleteket illetően a fentiekben hivatkozott közleményünkre utalunk. A kísérletileg mért fajlagos felületek és a Z paraméter között jó korrelációval lineáris összefüggés van, ami egyértelműen bizonyítja, hogy a kiinduló oldatok porlasztásának nagy szerepe van a termék szemcseméretének és fajlagos felületének alakulásában.

A pályázat keretében meghatároztuk a SiO_2 nanoszemcsék plazmában történő előállításának legkedvezőbb körülményeit. Az így készített SiO_2 porok orvos-biológiai alkalmazására, nevezetesen nyújtott hatású természetes interferon készítmények előállítására irányuló kutatásokat az elmúlt 3 évben a GVOP-3.1.1.-2004-05-0031/3.0 projekt keretében megkezdjük. Az eddigi farmakokinetikai vizsgálatok és állatkísérletek eredményei igen biztatóak egy szabályozott és nyújtott hatású interferon-készítmény kidolgozása és bevezetése szempontjából.

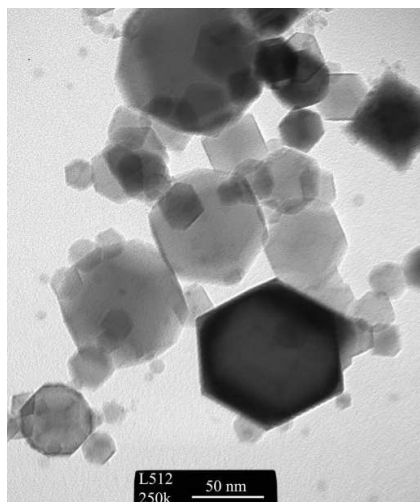
Spinel ferritek előállítása és vizsgálata

Az MeFe_2O_4 összetételű (ahol $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ stb.) spinel ferritekből készített anyagokat széles körben alkalmazzák például erőműi füstgázok kéntelenítésére, katalizátorként, elektromos és mágneses adatrögzítőkben, gázérzékelőkben, mikrohullámú és magnetooptikai eszközökben, és újabban az orvosi diagnosztikában és terápiában is.

A projekt keretében részletesen tanulmányoztuk, hogy az RF termikus plazmában biztosítható különleges reakciókörülmények miként befolyásolják a különböző ferritek képződési mechanizmusát és kinetikáját, és milyen összefüggések állapíthatók meg a szintézis feltételei és a termékek kémiai, fizikai, mikroszerkezeti és alkalmazástechnikai szempontból fontos jellemzői között. Eredményeinket az elmúlt négy évben hat közleményben mutattuk be. A legfontosabb eredményeket az alábbiakban foglaljuk össze.

Kiinduló hipotézisünk az volt, hogy az RF plazmareaktorban uralkodó magas hőmérséklet, a kiinduló anyagok nagyon gyors felmelegedésének és bomlásának, valamint a képződő reakciótermékek nagyon gyors ($1000 \text{ K}\cdot\text{ms}^{-1}$ sebességű) lehűlésének következményeként jó esély van arra, hogy nemcsak nanoméretű, hanem inverz szerkezetű spinel ferritek is kialakulnak.

Statisztikai módszerekkel tervezett kísérletsorozattal bizonyítottuk, hogy mind szilárd kiindulási anyagokból ($\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ porelegyből), mind $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2+\text{Fe}(\text{NO}_3)_3+\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$ etanolos oldatából jó kitermeléssel állíthatók elő inverz spinel szerkezetű Zn-, illetve Ni-Zn-ferritek.^{7,8} Az oxidelegyből képződő ferritek jellemző szemcsemérete 400-500 nm, míg a sóoldatokból előállítottaké 50-150 nm között változik (7. ábra).



7. ábra Nitrát oldatokból készített Zn-ferrit TEM képe

A termékek kémiai összetételét az előállítás körülményei alapvetően nem befolyásolják. Minden esetben a kiinduló reakcióelegyen beállított összetételnek megfelelő Zn-ferriteket, illetve Ni-Zn-ferriteket sikerült előállítani.

XRD vizsgálatok tanúsága szerint mind Zn-ferritek, mind Ni-Zn-ferritek jól kristályosodott spinel fázisokból állnak. A reakciótermékek telítési mágnesezettség értékei jóval magasabbak, mint normál spinel ferriteknél várható: ez arra utal, hogy az adott reakciókörülmények között jelentős hányadban képződnek szuper-paramágneses inverz ferritek. Hasonló eredményeket a szakirodalomban eddig nem közöltek.

Irodalmi adatokból arra lehetett következtetni, hogy az RF termikus plazmában előállított ferrit nanoporok előnyösen használhatók fehérjék tisztítására, váltakozó mágneses térben történő hőterápiás kezelésekre és célzott hatóanyag bejuttatásra is.

A pályázat keretében előállított Ni-Zn-ferrit nanorészecskék fehérjetisztító hatását a Pannon Egyetemen vizsgálták, és azt tapasztalták, hogy ezek a részecskék hatékonyabb és jobb minőségű fehérjetisztításra képesek, mint a hagyományos affinitás kromatográfiás eljárás.⁹ A

⁷ Gál L et al.: Építőanyag (2006) 56:66

⁸ Mohai I et al.: J. Eur. Ceram. Soc. (2007) 27:941

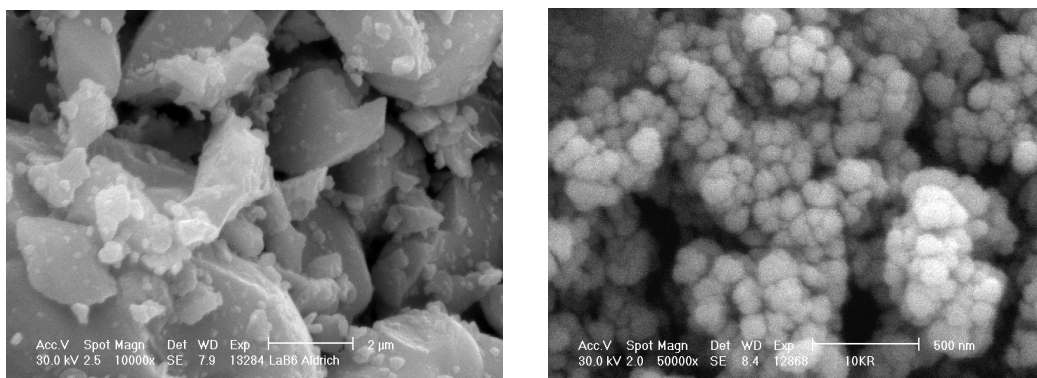
⁹ Muskotál A et al.: Proc. Reg. Biophys. Conf. Balatonfüred (2007)

nanorészecskék 5-7% fehérjét kötnek meg, ami méretük alapján, gyakorlatilag teljes fehérje borítottságot jelent.

LaB₆ nanoporok előállítása és vizsgálata

A LaB₆-ból készült ún. meleg katódok elektron-kilépési munkája 2,5 eV. Ezek a katódok a W-katódokhoz képest tízszer több elektront tudnak kibocsátani, és élettartamuk is 10-15-ször nagyobb a W-katódok élettartamánál. Emiatt a LaB₆ katódokat széles körben használják elektronmikroszkópokban, röntgensövekben, elektronsugaras hegesztésnél és számos más területen. LaB₆ nanorészecskékből kedvező hőelnyelő sajátságú rétegek is kialakíthatók.

A pályázat keretében LaB₆ nanoporok előállítási folyamatait tanulmányoztuk, La₂O₃-ból és bórból kiindulva. Termodinamikai számításokkal meghatároztuk a LaB₆ előállításának célszerű körülményeit. Számításaink szerint a magas hőmérsékletű reakciókat 1900-2000K környékén be kell fagyasztani ahhoz, hogy kellően tiszta LaB₆ port kapjunk. Megállapítottuk, hogy az RF plazmareaktorban a reakciókörülményeket megfelelően beállítva – döntően gőzfázisú reakciók eredményeként – jó hatásfokkal lehet 10-50 nm jellemző méretű, 12-68 m²·g⁻¹ fajlagos felületű, a kereskedelmi mikroporokkal azonos minőségű LaB₆ porokat készíteni. Az RF plazmában előállított porok ugyanakkor lényegesen homogénebb és finomabb morfológiájúak, mint a kereskedelmi porok (8. ábra).



8. ábra Egy kereskedelmi és egy általunk RF plazmában készített LaB₆ por SEM felvételei

Azt találtuk, hogy ha akár a plazmagázhoz, akár a hűtőgázhoz, akár a vivőgázhoz hidrogént és/vagy héliumot adagolunk, javul a La₂O₃ ⇌ LaB₆ konverzió. E megfigyelés arra utal, hogy a hőátadási és hővezetési viszonyok fontos szerepet játszanak a LaB₆ szintézisében.¹⁰

A LaB₆ porok felületi kémiai viszonyait XPS módszerrel tanulmányoztuk és megállapítottuk, hogy mind a kereskedelmi, mind az általunk készített anyagoknál a szemcsék felületét,

¹⁰ Szépvölgyi J et al.: J. Eur. Ceram. Soc. (2008) 28:895

kívülről befelé haladva, CH_x , B_2O_3 és LaBO_3 rétegek borítják, amelyek vastagsága 1-2,5 nm között változik.

4. Összefoglalás

A pályázat keretében bizonyítottuk, hogy a rádiófrekvenciás termikus plazmareaktorban hatékonyan és gyorsan lehet előállítani különleges tulajdonságú és morfológiájú mikro- és nanoporokat.

Tisztáztuk a mikro- és nanoporok olvadék-gáz és gáz-gőzfázisú reakciókban történő előállításának néhány kémiai és kinetikai kérdését.

Feltártuk az RF termikus plazmában végzett anyagszintézis körülményei és a reakciótermékek összetétel, szerkezete és tulajdonságai közötti kapcsolatok számos részletét.

Megkezdjük azokat az alkalmazástechnikai kutatásokat, amelyek a jelen pályázat keretében szerzett új ismeretek és az itt előállított nanoanyagok gyakorlati hasznosításának előkészítésére irányulnak.